

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-162159

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51) Int.Cl.⁸

H O 1 M 10/40
4/60

識別記号

$$Z$$

室内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数3 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-330718

(22)出願日 平成6年(1994)12月6日

(71)出願人 000000952

鏡紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 安東 信雄

大阪市都島区都島南通2丁目12番2-607号

(72)發明者 木下 肇

大阪市都島区友渕町1丁目6番4-402号

(72)発明者 山口 正起

大阪市八尾市湊川町4丁目6番2号

(72) 發明者 羽藤 之規

大阪市都島区友誼町1丁目6番2-305号

(72)発明者 矢田 静邦

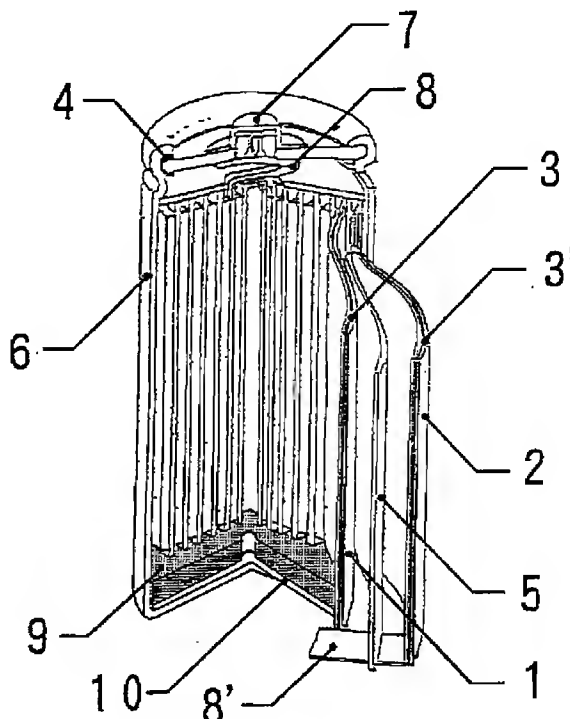
兵庫県加古郡播磨町宮西2丁目6番13号

(54) 【発明の名称】 有機電解質電池

(57) 【要約】

【構成】正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、（１）正極が金属酸化物を含み（２）負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が０．５～０．０５であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（PAS）であり、（３）負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が５００mAh／g以上であり、かつ負極由来のリチウムが１００mAh／g以上であり、負極由来のリチウムとして、電池組立後リチウムを負極PASに担持せしめた事の特徴とする。更には、負極由来のリチウムが、負極板断面方向に配置されリチウムと負極PASとの電気化学的接触により担持させた事の特徴とする。

【効果】製造が容易であり、低内部抵抗であり、高容量かつ高電圧を有する二次電池である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、(1) 正極が金属酸化物を含み、(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上であり、負極由来のリチウムとして、電池組立後リチウムを負極PASに担持せしめた事の特徴とする有機電解質電池。

【請求項2】 負極由来のリチウムが、負極板断面方向に配置されたリチウムと負極PASとの電気化学的接触により担持させた事の特徴とする請求項1記載の有機電解質電池。

【請求項3】 正極、負極が3次元連通気孔を有するセパレータを介して対向させた事の特徴とする請求項1、請求項2記載の有機電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負極にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体、正極に金属酸化物を用いた、高容量かつ高電圧を有する有機電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池がエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代る電池として提案されている。しかし、これら二次電池は繰り返し充放電を行うと正極、あるいは負極の劣化による容量低下が大きく実用に問題が残されている。特に負極の劣化はデントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレータを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題があった。

【0003】 近時、上記問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に使い、正極にLiCoO₂等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。該電池は、電池組立後、充電する事により正極のリチウム含有金属酸化物より負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池である。該電池は高電圧、高容量を特長とするものの、その容量は最大80～90mAh/cc(電極、セパレータ、集電材の総体積基準)程度であり、リチウム電池の特徴である高エネルギー密度を得るに至っていない。一方、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.5

～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、一般の炭素材料に比べ大量にリチウムをドープする事が可能であるが、該不溶不融性基体を負極、正極にリチウム含有酸化物を用いた上記ロッキングチェア型の電池を組み立てた場合、炭素材料に比べ高容量が得られるものの、その容量には不満足な点が残されていた。上記問題点を解決する為に、本願と同一の出願人に係る、特願平5-259403号は未だ未公開ながら、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、

(1) 正極が金属酸化物を含み(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(以下PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上である事の特徴とする有機電解質電池が提案されている。該電池は高容量であるものの、円筒型等の実用電池を組む場合、実用的かつ簡便な負極由来のリチウムの担持法が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記問題点を鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、本発明の目的は高容量かつ高電圧を有する二次電池を提供するにある。本発明の他の目的は長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は内部抵抗が低い二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は製造が容易な二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかにされよう。

【0005】

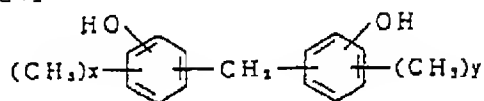
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、正極に金属酸化物、負極にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用い、かつ、電池内のリチウム量を適切に制御すると共に、負極由来の担持法(ドープ法)を選択することにより本発明を完成した。すなわち、本発明は、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、

(1) 正極が金属酸化物を含み(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ負極由来のリチウムが100mAh/g以上であり、負極由来のリチウムとして、電池組立後リチウムを負極PASに担持せしめた事の特徴とする有機電解質電池である。

【0006】 本発明における芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えば、フェノ

ール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類が好適である。例えば、下記式

【化1】



(ここで、 x および y はそれぞれ独立に、0、1又は2である)で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、或いはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの内、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。本発明における芳香族系縮合ポリマーとして、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えば、キシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもでき、また、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもできる。また、フラン樹脂も好適である。また、アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができるが、ホルムアルデヒドが好適である。フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型又はレゾール型或はそれらの混合物のいずれであってもよい。

【0007】本発明における不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理する事により得られ、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセチン系骨格構造を有する不溶不融性基体は全て用いることができ、例えば、次のようにして製造することもできる。該芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で、 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の適当な温度まで徐々に加熱する事により、水素原子/炭素原子の原子比(以下 H/C と記す)が $0.50\sim 0.05$ 、好ましくは $0.35\sim 0.10$ の不溶不融性基体を得ることができる。また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で、 $350^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度まで、好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ の適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより、上記 H/C を有し、かつ、例えば $600\text{m}^2/\text{g}$ 以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

【0008】本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回

折($\text{CuK}\alpha$)によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim 46^{\circ}$ の間にブロードな他のピークが存在する。すなわち、上記不溶不融性基体は芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセチン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングできることから電池用活物質として有用である。 H/C が 0.50 を越える場合、芳香族系多環構造が十分に発達していないため、リチウムのドーピング、脱ドーピングがスムーズに行うことができず、電池を組んだ時、充放電効率が低下する。また、 H/C が 0.05 以下の場合、本発明の電池の容量が低下し好ましくない。

【0009】本発明の負極は上記不溶不融性基体(以下PAS)より成り、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にあるPASをバインダーで成形したものである。バインダーとしては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる事ができるが、好ましくフッ素系バインダーが好ましく、更にはフッ素原子/炭素原子の原子比(以下、 F/C と記す)が 1.5 未満 0.75 以上であるフッ素系バインダーが好ましく、特に、 1.3 未満 0.75 以上のフッ素系バインダーが好ましい。上記フッ素系バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、プロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。ポリフッ化ビニリデンの場合、 F/C は1であり、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が 50% の時、 80% の時それぞれ F/C は 1.25 、 1.1 となり、更にプロピレン-4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が 50% の時、 F/C は 0.75 となる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が 50% 以上のフッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能(容量)を充分に利用することができる。

【0010】本発明の有機電解質電池の正極としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xFeO_2 等の Li_xMyO_2 (Mは金属、二種以上の金属でも良い)の一般式で表され得る、リチウムを電気化学的にドーブ、脱ドーブが可能なリチウム含有金属酸化物、あるいはコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属酸化物を用いる。特にリチウム金属に対し 4V 以上の電圧を有するリチウム含有酸化物が好ましい。中でも、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物が好ましい。本発明における正極は、

極1を得た。

【0023】上記正極1（ $5.0 \times 4.3 \text{ cm}^2$ ）、負極（ $5.2 \times 4.8 \text{ cm}^2$ ）とを用い、セパレータとしては、厚さ $25 \mu\text{m}$ 、幅 5.4 cm のポリプロピレンセパレータを用いて、図1のような円筒型電池を2本組んだ。正極端子としては厚さ $150 \mu\text{m}$ 、幅 5 mm のアルミニウム端子、負極端子としては正極端子と同サイズのニッケルを用い、それぞれ電極の端にとりつけた。負極由来リチウムのリチウム源として、直径 15 mm で中心に直径 4 mm の穴の有るリチウム金属をステンレスメッシュに圧着（ 330 mAh/g 相当）し、電池ケースの下部（図2に示す位置）に配置し一部抵抗溶接した。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 1130 mAh/g であった。40日室温にて放置後1本を分解したところ、完全にリチウムは無くなっていた。上記電池に 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 4.3 V になるまで充電し、内部抵抗を測定したのち、続いて 0.25 mA/cm^2 の定電流で電池電圧が 2.5 V になるまで放電した。この $4.3 \text{ V}-2.5 \text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電において、体積容量（ mAh/cc ）にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレータ体積、集電体体積に加え、リチウム金属の体積を含めた総計を用いた。内部抵抗は $140 \text{ m}\Omega$ 、体積容量は 155 mAh/cc であった。

【0024】実施例2

実施例1において、負極由来リチウムのリチウム源として、直径 15 mm で中心に直径 4 mm の穴の有る気孔率85%多孔性ニッケルにリチウム金属（ 330 mAh/g 相当）を充填したものを用いる以外は実施例1と同様に電池を組評価した。30日室温にて放置後1本を分解したところ、完全にリチウムは無くなっていた。内部抵抗は $140 \text{ m}\Omega$ 、体積容量は 157 mAh/cc であった。

【0025】実施例3

実施例1において、セパレータを厚さ $50 \mu\text{m}$ のガラス-ポリプロピレン不織布を用いる以外は実施例1と同様に電池を組評価した。25日室温にて放置後1本を分解したところ、完全にリチウムは無くなっていた。内部抵抗は $160 \text{ m}\Omega$ 、体積容量は 147 mAh/cc であった。

【0026】比較例1

実施例1と同様の方法で厚さ $330 \mu\text{m}$ の正極2を得た。正極、負極のサイズは正極が $5.0 \times 3.4 \text{ cm}^2$ 、

負極が $5.2 \times 3.8 \text{ cm}^2$ とした。負極由来のリチウムを 0 mAh/g として、実施例1と同様の方法で電池を組み、体積容量を評価した。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、 1250 mAh/g であった。内部抵抗は $160 \text{ m}\Omega$ 、体積容量は 110 mAh/cc 結果を表1に示す。

【0027】負極由来のリチウム量が 0 mAh/g の場合は十分な容量が得られなかった。

【0028】比較例2

実施例1において、負極由来リチウムのリチウム源として、負極PAS断面部と接触させたリチウム金属に変えて、負極PASをリチウム金属を対極とし、電解液にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用い、定電流（一時間当たり、負極PASに 30 mAh/g のリチウムを担持させるような電流を設定）にて負極PASあたり 330 mAh/g のリチウムをドーピングし担持させた。以下実施例1と同様の円筒型電池を組み、実施例1と同様にし、体積容量を評価した。この電池の総リチウム量は 1130 mAh/g であった。内部抵抗は $140 \text{ m}\Omega$ 、体積容量は 164 mAh/cc であった。

【0029】電池を組み立てる前に負極PASに、負極由来のリチウムを担持させてから円筒型電池を組み立てても、電池の内部抵抗の上昇はなく、大きな体積容量が得られたが、円筒型電池の組立において予め電気化学的にリチウムをドーピングさせるという工程が入るため、煩雑となり、また、コスト高となるため工業的には好ましくない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の基本構成説明図。

【図2】本発明に係る電極断面方向の説明図。

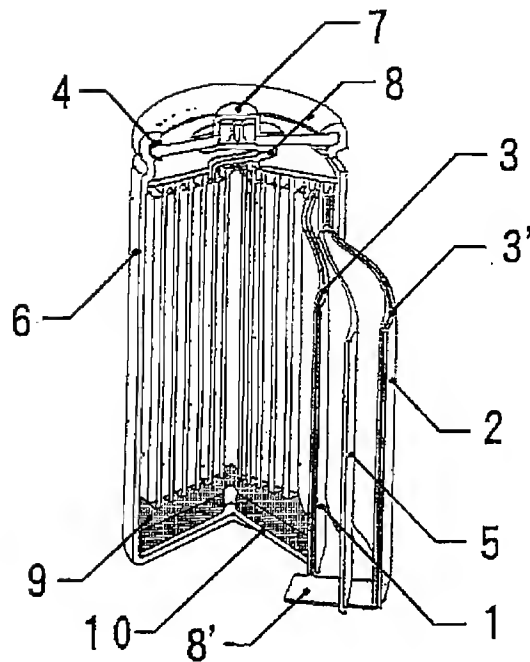
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 集電体（正極）
- 3' 集電体（負極）
- 4 絶縁パッキン
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 トップ蓋
- 8 端子（正極）
- 8' 端子（負極）
- 9 リチウム金属
- 10 集電体（リチウム金属）

【表1】

	電池内総リチウム量 (mAh/g)	負極由来リチウム量 (mAh/g)	体積容量 (mAh/cc)	内部抵抗 (mΩ)
実施例1	1130	330	155	140
実施例2	1130	330	157	140
実施例3	1130	330	147	160
比較例1	1250	0	110	160
比較例2	1130	330	164	140

【図1】



【図2】

